

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
20 juin 2002 (20.06.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/47630 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
A61K 7/032, 7/48

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/03940

(22) Date de dépôt international :
11 décembre 2001 (11.12.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/16161 12 décembre 2000 (12.12.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : COLLIN,
Nathalie [FR/FR]; 1, rue Michel Voisin, F-92330 Sceaux
(FR).

(74) Mandataire : KROMER, Christophe; L'Oréal - D.P.I.,
6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: COSMETIC COMPOSITION COMPRISING A MIXTURE OF POLYMERS

(54) Titre : COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN MELANGE DE POLYMERES

(57) Abstract: The invention concerns a composition comprising, in a physiologically acceptable medium, at least a first polymer having an average mole weight less than 100000, including: a) a polymeric skeleton with repeat hydrocarbon units provided with at least a haeteroatom; and optionally b) at least a pendent fatty chain and/or at least a terminal fatty chain optionally functionalised, having 6 to 120 carbon atoms and being bound to said hydrocarbon units, and a dispersion of particles of a second film-forming polymer insoluble in said medium. The invention is applicable to make-up and care of keratinous materials.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, et une dispersion de particules d'un deuxième polymère filmogène insoluble dans ledit milieu. application au maquillage et au soin des matières kératiniques.

WO 02/47630 A1

Composition cosmétique comprenant un mélange de polymères

La présente invention se rapporte à une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, une dispersion de particules de polymère filmogène et un polymère à hétéroatome spécifique, destinée en particulier au domaine cosmétique. L'invention se rapporte également à un procédé de maquillage ou de soin cosmétiques des matières kératiniques. La composition et le procédé de maquillage ou de soin selon l'invention sont plus particulièrement destinés aux matières kératiniques d'êtres humains telles que la peau (y compris du cuir chevelu), les ongles, les fibres kératiniques, notamment sensiblement longitudinales, telles que les cils, les sourcils et les cheveux. Plus spécialement, l'invention porte sur un mascara.

La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme de composition de revêtement des cils (notamment de mascara), d'eye-liner, de produit pour les sourcils, de produit pour les lèvres, de fard à joues ou à paupières, de fond de teint, de produit de maquillage du corps, de produit anti-cernes, de vernis à ongles, de produit de soin de la peau, y compris du cuir chevelu, de produit pour les cheveux (mascara pour cheveux, spray).

La composition de maquillage peut également être appliquée sur les accessoires de maquillage (support) comme les, faux cils, postiches, perruques, faux ongles ou encore sur des pastilles ou patchs adhérents sur la peau ou les lèvres (du type mouches).

Les compositions de revêtement des cils, appelées mascara, comprennent généralement, de façon connue, au moins une cire sous la forme d'émulsion cire-dans-eau et au moins un polymère filmogène pour déposer un film de maquillage sur les cils et gainer ces derniers, comme le décrit par exemple le document WO-A-95/15741. Les utilisatrices attendent pour ces produits de bonnes propriétés cosmétiques telles que l'adhérence sur les cils, un allongement ou un recourbement des cils, ou bien encore une bonne tenue du mascara dans le temps, notamment une bonne résistance aux frottements par exemple des doigts ou des tissus (mouchoirs, serviettes).

Toutefois, avec ces compositions, les propriétés de maquillage comme le gainage, l'allongement ou le recourbement des cils sont obtenus lorsqu'une quantité importante de produit est déposée sur les cils à l'aide d'un applicateur, telle qu'une brosse à mascara. Lorsque la composition n'adhère pas bien sur les cils, l'utilisatrice doit appliquer plusieurs fois la brosse imprégnée de produit sur les cils, ce qui demande de consacrer un certain temps pour se maquiller et obtenir les résultats de maquillage souhaités. Or ce temps peut être perçu comme beaucoup trop long par les utilisatrices pressées. Un besoin existe donc de disposer de mascaras
10 permettant d'obtenir rapidement et facilement le maquillage attendu.

Le but de la présente invention est de disposer d'une composition de maquillage des matières kératiniques, notamment des fibres kératiniques tels que les cils, s'appliquant facilement sur les matières kératiniques et conduisant rapidement à un maquillage présentant de bonnes propriétés cosmétiques.

Les inventeurs ont constaté de façon surprenante que l'utilisation d'un polymère à hétéroatome particulier dans une composition comprenant des particules d'un polymère filmogène dispersées dans le milieu de la composition permet d'améliorer
20 les propriétés d'adhérence de la composition sur les matières kératiniques, notamment sur les fibres kératiniques comme les cils. La composition s'applique facilement sur les matières kératiniques et permet de déposer rapidement la composition en quantité suffisante pour obtenir un maquillage présentant les propriétés cosmétiques attendues. En particulier, on obtient rapidement un dépôt épais du maquillage sur les matières kératiniques ce qui évite aux utilisatrices d'appliquer trop longtemps la composition sur les matières kératiniques.

Ainsi, pour un mascara, on obtient un maquillage qui épaissit rapidement les fibres kératiniques, notamment les cils ; on constate ainsi une charge instantanée des cils. De plus, le mascara confère un bon allongement aux cils maquillés.

30

De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un

hétéroatome, et éventuellement b) au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, et une dispersion de particules d'un deuxième polymère filmogène insoluble dans ledit milieu.

L'invention a également pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques des êtres humains comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition telle que définie précédemment. De préférence, le procédé s'applique aux fibres kératiniques sensiblement longitudinales, 10 comme les cils, les cheveux, les sourcils) et plus spécialement aux cils.

L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour l'obtention d'un dépôt adhérent et/ou d'un maquillage rapide sur les matières kératiniques.

L'invention a pour autre objet l'utilisation d'un mascara comprenant une composition telle que définie précédemment pour épaissir rapidement et/ou allonger les cils.

20 L'invention a également pour objet l'utilisation, dans une composition physiologiquement acceptable, de l'association d'au moins un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000 et mieux inférieure à 50 000, comportant a) un squelette polymérique ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, et d'au moins une dispersion de particules un deuxième polymère filmogène insoluble dans ledit milieu, pour l'obtention d'un dépôt adhérent sur les matières kératiniques et/ou d'un maquillage rapide des matières kéra- 30 tiniques et/ou pour épaissir rapidement et/ou allonger les cils.

Par milieu physiologiquement acceptable, on entend un milieu non toxique et susceptible d'être appliquée sur la peau, les phanères ou les lèvres d'êtres humains, comme un milieu cosmétique.

Par "chaînes fonctionnalisées" au sens de l'invention, on entend une chaîne alkyle comportant un ou plusieurs groupes fonctionnels ou réactifs notamment choisis parmi les groupes amides, hydroxyle, éther, oxyalkylène ou polyoxyalkylène, halogène, dont les groupes fluorés ou perfluorés, ester, siloxane, polysiloxane. En outre, les atomes d'hydrogène d'une ou plusieurs chaînes grasses peuvent être substituées au moins partiellement par des atomes de fluor.

10 Selon l'invention, ces chaînes peuvent être liées directement au squelette polymérique ou via une fonction ester ou un groupement perfluoré.

Par "polymère", on entend au sens de l'invention un composé ayant au moins 2 motifs de répétition, et de préférence au moins 3 motifs de répétition.

20 Par "motifs de répétition hydrocarbonés", on entend au sens de l'invention un motif comportant de 2 à 80 atomes de carbone, et de préférence de 2 à 60 atomes de carbone, portant des atomes d'hydrogène et éventuellement des atomes d'oxygène, qui peut être linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé. Ces motifs comprennent, en outre, chacun de un à plusieurs hétéroatomes avantageusement non pendants et se trouvant dans le squelette polymérique. Ces hétéroatomes sont choisis parmi les atomes d'azote, de soufre, de phosphore et leurs associations, associés éventuellement à un ou plusieurs atome d'oxygène. De préférence, les motifs comportent au moins un atome d'azote en particulier non pendent. Ces motifs comportent, en outre, avantageusement, un groupe carbonyle.

30 Les motifs à hétéroatome sont en particulier des motifs amide formant un squelette du type polyamide, des motifs carbamate et/ou urée formant un squelette polyuréthane, polyurée et/ou polyurée-uréthane. De préférence, ces motifs sont des motifs amide. Avantageusement, les chaînes pendantes sont liées directement à l'un au moins des hétéroatomes du squelette polymérique.

Le premier polymère peut comprendre entre les motifs hydrocarbonés des motifs siliconés ou des motifs oxyalkylénés.

En outre, le premier polymère de la composition de l'invention comprend avantageusement de 40 à 98 % de chaînes grasses par rapport au nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses et mieux de 50 à 95 %. La nature et la proportion des motifs à hétéroatome est fonction de la nature de la phase grasse et est en particulier similaire à la nature polaire de la phase grasse. Ainsi, plus les motifs à hétéroatome sont polaires et en proportion élevée dans le premier polymère, ce qui correspond à la présence de plusieurs hétéroatomes, plus le premier polymère a de l'affinité avec les huiles polaires. En revanche, plus les motifs à hétéroatome sont peu polaires voire apolaires ou en proportion faible, plus le premier polymère a de l'affinité avec les huiles apolaires.

Le premier polymère est avantageusement un polyamide. Aussi, l'invention a également pour objet une composition contenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un premier polymère de polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs répétitifs amide, et b) éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 8 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide, et une dispersion de particules d'un deuxième polymère filmogène insoluble dans ledit milieu.

De préférence, les chaînes grasses pendantes sont liées à l'un au moins des atomes d'azote des motifs amide du premier polymère.

En particulier, les chaînes grasses de ce polyamide représentent de 40 à 98 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses, et mieux de 50 à 95 %.

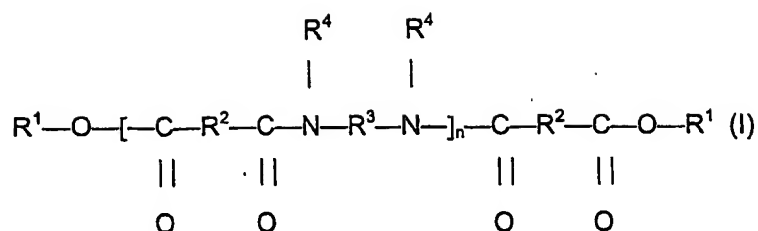
Avantageusement, le premier polymère, et en particulier le polyamide, de la composition selon l'invention présente une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000 (notamment allant de 1000 à 100 000), en particulier inférieure à 50 000 (notamment allant de 1000 à 50 000), et plus particulièrement allant de 1000 à 30 000, de préférence de 2000 à 20 000, et mieux de 2000 à 10 000.

Le premier polymère, et en particulier le polyamide, est non soluble dans l'eau, notamment à 25 °C. En particulier, il ne comporte pas de groupe ionique.

Comme premiers polymères préférés utilisables dans l'invention, on peut citer les polyamides ramifiés par des chaînes grasses pendantes et/ou des chaînes grasses terminales ayant de 6 à 120 atomes de carbone et mieux de 8 à 120 et notamment de 12 à 68 atomes de carbone, chaque chaîne grasse terminale étant liée au squelette polyamide par au moins un groupe de liaison en particulier ester. De préférence, ces polymères comportent une chaîne grasse à chaque extrémité
10 du squelette polymérique et en particulier du squelette polyamide. Comme autre groupe de liaison on peut citer les groupes éther, amine, urée, uréthane, thioester, thiurée, thiouréthane.

Ces premiers polymères sont de préférence des polymères résultant d'une polycondensation entre un diacide carboxylique ayant au moins 32 atomes de carbone (ayant notamment de 32 à 44 atomes de carbone) avec une amine choisie parmi les diamines ayant au moins 2 atomes de carbone (notamment de 2 à 36 atomes de carbone) et les triamines ayant au moins 2 atomes de carbone (notamment de 2 à 36 atomes de carbone). Le diacide est de préférence un dimère issu d'acide
20 gras à insaturation éthylénique ayant au moins 16 atomes de carbone, de préférence de 16 à 24 atomes de carbone, comme l'acide oléique, linoléique ou linoléinique. La diamine est de préférence l'éthylène diamine, l'hexylène diamine, l'hexaméthylène diamine. La triamine est par exemple l'éthylène triamine. Pour les polymères comportant un ou 2 groupements d'acide carboxylique terminaux, il est avantageux de les estérifier par un monoalcool ayant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 10 à 36 atomes de carbone et mieux de 12 à 24 et encore mieux de 16 à 24, par exemple 18 atomes de carbone.

Ces polymères sont plus spécialement ceux décrits dans le document US-A-
30 5783657 de la société Union Camp. Chacun de ces polymères satisfait notamment à la formule (I) suivante :



- dans laquelle n désigne un nombre entier de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; R¹ est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone et notamment de 4 à 24 atomes de carbone ; R² représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en C₄ à C₄₂ à condition que 50 % des groupes R² représentent un groupe hydrocarboné en C₃₀ à C₄₂ ; R³ représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et R⁴ représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₀ ou une liaison directe à R³ ou à un autre R⁴ de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois R³ et R⁴ fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par R⁴-N-R³, avec au moins 50 % des R⁴ représentant un atome d'hydrogène.

Dans le cas particulier de la formule (I), les chaînes grasses terminales éventuellement fonctionnalisées au sens de l'invention sont des chaînes terminales liées au dernier hétéroatome, ici l'azote, du squelette polyamide.

- En particulier, les groupes ester de la formule (I), qui font partie des chaînes grasses terminales et/ou pendantes au sens de l'invention, représentent de 15 à 40 % du nombre total des groupes ester et amide et mieux de 20 à 35 %. De plus, n représente avantageusement un nombre entier allant de 1 à 5 et mieux supérieur à 2. De préférence, R¹ est un groupe alkyle en C₁₂ à C₂₂ et de préférence en C₁₆ à C₂₂. Avantageusement, R² peut être un groupe hydrocarboné (alkylène) en C₁₀ à C₄₂. De préférence, 50 % au moins et mieux au moins 75 % des R² sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone. Les autres R² sont des groupes

hydrogénés en C₄ à C₁₉ et même en C₄ à C₁₂. De préférence, R³ représente un groupe hydrocarboné en C₂ à C₃₆ ou un groupe polyoxyalkyléné et R⁴ représente un atome d'hydrogène. De préférence, R³ représente un groupe hydrocarboné en C₂ à C₁₂.

Les groupes hydrocarbonés peuvent être des groupes linéaires, cycliques ou ramifiés, saturés ou insaturés. Par ailleurs, les groupes alkyle et alkylène peuvent être des groupes linéaires ou ramifiés, saturés ou non.

- 10 En général, les polymères de formule (I) se présentent sous forme de mélanges de polymères, ces mélanges pouvant en outre contenir un produit de synthèse correspondant à un composé de formule (I) où n vaut 0, c'est-à-dire un diester.

A titre d'exemple de premiers polymères selon l'invention, on peut citer les produits commerciaux vendus par la société Arizona Chemical sous les noms Uniclear 80 et Uniclear 100. Ils sont vendus respectivement sous forme de gel à 80 % (en matière active) dans une huile minérale et à 100 % (en matière active). Ils ont un point de ramollissement de 88 à 94°C. Ces produits commerciaux sont un mélange de copolymères d'un diacide en C₃₆ condensé sur l'éthylène diamine, de
20 masse moléculaire moyenne en poids d'environ 6000. Les groupes ester terminaux résultent de l'estérification des terminaisons d'acide restantes par l'alcool cétylique, stéarylique ou leurs mélanges (appelés aussi alcool cétylstéarylique).

Comme premier polymère utilisable dans l'invention, on peut encore citer les résines polyamides résultant de la condensation d'un acide di-carboxylique aliphatique et d'une diamine (incluant les composés ayant plus de 2 groupes carbonyle et 2 groupes amine), les groupes carbonyle et amine de motifs unitaires adjacents étant condensés par une liaison amide. Ces résines polyamides sont notamment celles commercialisées sous la marque Versamid® par les sociétés General Mills,
30 Inc. et Henkel Corp. (Versamid 930, 744 ou 1655) ou par la société Olin Mathieson Chemical Corp., sous la marque Onamid® notamment Onamid S ou C. Ces résines ont une masse moléculaire moyenne en poids allant de 6000 à 9000. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer aux documents US-A-

3645705 et US-A-3148125. Plus spécialement, on utilise les Versamid® 930 ou 744.

On peut aussi utiliser les polyamides vendus par la société Arizona Chemical sous les références Uni-Rez (2658, 2931, 2970, 2621, 2613, 2624, 2665, 1554, 2623, 2662) et le produit vendu sous la référence Macromelt 6212 par la société Henkel. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer au document US-A-5500209.

- 10 Il est aussi possible d'utiliser des résines de polyamides issues de légumes comme celles décrites dans les brevets US-A-5783657 et US-A-5998570.

Le premier polymère présent dans la composition selon l'invention a avantageusement une température de ramollissement supérieure à 65°C et pouvant aller jusqu'à 190°C. De préférence, il présente une température de ramollissement allant de 70 à 130°C et mieux de 80 à 105°C. Le premier polymère est en particulier un polymère non cireux.

- 20 De préférence, le premier polymère selon l'invention répond à la formule (I) mentionnée précédemment. Ce premier polymère présentent du fait de leur(s) chaîne(s) grasse(s), une bonne solubilité dans les huiles et donc conduisent à des compositions macroscopiquement homogènes même avec un taux élevé (au moins 25%) de polymère, contrairement à des polymères exempts de chaîne grasse.

Le premier polymère peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,05 % à 5 % en poids, et mieux allant de 0,1 % à 3 % en poids.

30

La composition selon l'invention peut comprendre une phase grasse pouvant comprendre des corps gras choisis parmi les huiles, les solvants organiques, les cires, les corps gras pâteux, et leurs mélanges. La phase grasse peut former une

phase continue de la composition. En particulier, la composition selon l'invention peut être anhydre.

La phase grasse peut notamment être constituée de toute huile physiologiquement acceptable et en particulier cosmétiquement acceptable, notamment choisie parmi les huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, carbonées, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange, dans la mesure où elles forment un mélange homogène et stable et où elles sont compatibles avec l'utilisation envisagée.

10

La phase grasse totale de la composition, qui peut être une phase grasse liquide, peut représenter de 2 % à 98 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 5 à 85 % en poids.

Avantageusement, la phase grasse de la composition peut comprendre au moins une huile ou solvant organique volatile et/ou au moins une huile non volatile.

Par "huile ou solvant organique volatile", on entend au sens de l'invention tout milieu non aqueux susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une
20 heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Le ou les solvants organiques volatils et les huiles volatiles de l'invention sont des solvants organiques et des huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant en particulier de 10^{-2} à 300 mm de Hg (0,13 Pa à 40.000 Pa) et de préférence supérieure à 0,3 mm de Hg (30 Pa). Par "huile non volatile", on entend une huile restant sur la peau à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 10^{-2} mm de Hg (1,33 Pa).

30 Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles siliconées, des huiles fluorées, ou leurs mélanges.

On entend par "huile hydrocarbonée", une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène,

d'azote, de soufre, de phosphore. Les huiles hydrocarbonées volatiles peuvent être choisies parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les alcanes ramifiés en C_8 - C_{16} comme les isoalcanes en C_8 - C_{16} d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls, les esters ramifiés en C_8 - C_{16} le néopentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges. D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Solt par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées. De préférence, le solvant volatil est choisi parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges.

Comme huiles volatiles, on peut aussi utiliser les silicones volatiles, comme par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles ayant une viscosité ≤ 8 centistokes ($8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

On peut également utiliser des solvants volatils fluorés tels que le nonafluorométhoxybutane ou le perfluorométhylcyclopentane.

L'huile volatile peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0 % à 98 % en poids (notamment de 0,1 % à 98 %), par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0 % à 65 % en poids (notamment de 1 % à 65 %).

La composition peut également comprendre au moins une huile non volatile, et notamment choisie parmi les huiles hydrocarbonées et/ou siliconées et/ou fluorées non volatiles.

Comme huile hydrocarbonée non volatile, on peut notamment citer :

- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C_4 à C_{24} , ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, l'huile d'amande douce, de palme, de colza, de 10 coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel,
- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, 20 le squalane, et leurs mélanges ;
- les esters de synthèse comme les huiles de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que $R_5 + R_6$ soit ≥ 10 , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le benzoate d'alcool en C_{12} à C_{15} , le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéarate, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les 30 esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;
- les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol,

l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, le 2-undécylpentadécanol ;

- les acides gras supérieurs tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique ;

et leurs mélanges.

Les huiles de silicone non volatiles utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy, pendant et/ou en bout de
10 chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxo diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates ;

Les huiles fluorées utilisables dans l'invention sont notamment des huiles fluorosiliconées, des polyéthers fluorés, des silicones fluorées telles que décrit dans le document EP-A-847752.

Les huiles non volatiles peuvent être présentes dans la composition selon l'inven-
20 tion en une teneur allant de 0 à 80 % (notamment de 0,1 à 80 %) en poids, de préférence de 0 % à 50 % en poids (notamment 0,1 à 50 %), par rapport au poids total de la composition, et mieux de 0 % à 20 % en poids (notamment 0,1 % à 20 %).

La composition selon l'invention peut également comprendre une cire. Par "cire", on entend au sens de la présente invention, un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 105 Pa), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fu-
30 sion supérieure à 30°C et mieux supérieure à 55 °C et pouvant aller jusqu'à 200° C, notamment jusqu'à 120 °C.

En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange.

Les valeurs de point de fusion correspondent, selon l'invention, au pic de fusion mesurée à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METLER, avec une montée en température de 5 ou 10 °C par minute.

Les cires, au sens de l'invention, sont celles généralement utilisées dans les domaines cosmétique et dermatologique. On peut notamment citer la cire d'abeilles, la cire de lanoline, et les cires d'insectes de Chine; la cire de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de fibres de liège, la cire de
10 canne à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac; la cire de montan, les cires microcristallines, les cires de paraffine, les ozokérites, la cire de cérésine, la cire de lignite, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C et mieux à plus de 55°C.

On peut aussi citer les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-C32. Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'huile de jojoba hydrogénée, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée et
20 l'huile de lanoline hydrogénée.

On peut encore citer les cires de silicone ou les cires fluorées.

Les cires présentes dans la composition peuvent être dispersées sous forme de particules dans une phase aqueuse telle que définie ci-après. Ces particules peuvent avoir une taille moyenne allant de 50 nm à 10 µm, et de préférence de 50 nm à 3,5 µm.

En particulier, la cire peut être présente sous forme d'émulsion cires-dans-eau, les cires pouvant être sous forme de particules de taille moyenne allant de 1 µm à 10 µm, et de préférence de 1 µm à 3,5 µm.

30 Dans un autre mode de réalisation de la composition selon l'invention, la cire peut être présente sous forme de microdispersion de cire, la cire étant sous forme de particules dont la taille moyenne est inférieure à 1 µm, et va notamment de 50 nm à 500 nm. Des microdispersions de cires sont décrites dans les documents EP-A-557196, EP-A-1048282.

La cire peut être également présente dans une phase grasse liquide en mélange avec des huiles telles que définies précédemment.

La cire peut également présenter une dureté allant de 0,05 MPa à 15 MPa, et de préférence allant de 6 MPa à 15 MPa. La dureté est déterminée par la mesure de la force en compression mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-XT2i par la société RHEO, équipé d'un cylindre en inox d'un diamètre de 2 mm se déplaçant à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénétrant dans la cire à une profondeur de pénétration de 0,3 mm. Pour effectuer la mesure de dureté, la cire est fondue à une température égale au point de fusion de la cire + 20 °C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 30 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure de dureté. La valeur de la dureté est la force de compression mesurée divisée par la surface du cylindre du texturomètre en contact avec la cire.

La cire peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 30 % en poids, et mieux de 1 % à 20 % en poids.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un composé gras pâteux à température ambiante. Par "corps gras pâteux" au sens de l'invention, on entend des corps gras ayant un point de fusion allant de 20 à 55 °C, de préférence 25 à 45 °C, et/ou une viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s (1 à 400 poises), de préférence 0,5 à 25 Pa.s, mesurée au Contraves TV ou Rhéomat 80, équipé d'un mobile tournant à 60 Hz. L'homme du métier peut choisir le mobile permettant de mesurer la viscosité, parmi les mobiles MS-r3 et MS-r4, sur la base de ses connaissances générales, de manière à pouvoir réaliser la mesure du composé pâteux testé.

De préférence, ces corps gras sont des composés hydrocarbonés, éventuellement de type polymérique ; ils peuvent également être choisis parmi les composés sili-

conés et/ou fluorés ; ils peuvent aussi se présenter sous forme d'un mélange de composés hydrocarbonés et/ou siliconés et/ou fluorés. Dans le cas d'un mélange de différents corps gras pâteux, on utilise de préférence les composés pâteux hydrocarbonés (contenant principalement des atomes de carbone et d'hydrogène et éventuellement des groupements ester), en proportion majoritaire.

Parmi les composés pâteux susceptibles d'être utilisés dans la composition selon l'invention, on peut citer les lanolines et les dérivés de lanoline comme les lanolines acétylées ou les lanolines oxypropylénées ou le lanolate d'isopropyle, ayant
10 une viscosité de 18 à 21 Pa.s, de préférence 19 à 20,5 Pa.s, et/ou un point de fusion de 30 à 55°C et leurs mélanges. On peut également utiliser des esters d'acides ou d'alcools gras, notamment ceux ayant 20 à 65 atomes de carbone (point de fusion de l'ordre de 20 à 35°C et/ou viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s) comme le citrate de tri-isostéaryle ou de cétyle ; le propionate d'arachidyle ; le polylaurate de vinyle ; les esters du cholestérol comme les triglycérides d'origine végétale tels que les huiles végétales hydrogénées, les polyesters visqueux comme l'acide poly(12-hydroxystéarique) et leurs mélanges. Comme triglycérides d'origine végétale, on peut utiliser les dérivés d'huile de ricin hydrogénée, tels que le "THIXINR" de Rhéox.

20

On peut aussi citer les corps gras pâteux siliconés tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) ayant des chaînes pendantes du type alkyle ou alcoxy ayant de 8 à 24 atomes de carbone, et un point de fusion de 20-55°C, comme les stearyl dimethicones notamment ceux vendus par la société Dow Corning sous les noms commerciaux de DC2503 et DC25514, et leurs mélanges.

Le corps gras pâteux peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0 à 60% (notamment 0,01 % à 60 %) en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 à 45 % en poids, et
30 mieux allant de 2 % à 30 % en poids, dans la composition.

La composition selon l'invention peut également comprendre un milieu aqueux, constituant une phase aqueuse, qui peut être la phase continue de la composition.

La phase aqueuse peut être constituée essentiellement d'eau ; elle peut également comprendre un mélange d'eau et de solvant miscible à l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à 25 °C) comme les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le dipropylène glycol, les cétones en C₃-C₄, les aldéhydes en C₂-C₄.

La phase aqueuse (eau et éventuellement le solvant organique miscible à l'eau) peut être présente, en une teneur allant de 1 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 3 % à 80 % en poids, et mieux de 5 % à 60 % en poids.

La composition selon l'invention peut contenir des agents tensioactifs émulsionnants présents notamment en une proportion allant de 2 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, et mieux de 5 % à 15 %. Ces agents tensioactifs peuvent être choisis parmi des agents tensioactifs anioniques ou non ioniques. On peut se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER », volume 22, p.333-432, 3ème édition, 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p.347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques et non-ioniques.

Les tensioactifs utilisés préférentiellement dans la composition selon l'invention sont choisis :

- parmi les tensioactifs non-ioniques : les acides gras, les alcools gras, les alcools gras polyéthoxylés ou polyglycérolés tels que des alcools stéarique ou cétylstéarique polyéthoxylés, les esters d'acide gras et de saccharose, les esters d'alkyl glucose, en particulier les esters gras de C₁-C₆ alkyl glucose polyoxyéthylénés, et leurs mélanges.
- parmi les tensioactifs anioniques : les acides gras en C₁₆-C₃₀ neutralisés par les amines, l'ammoniaque ou les sels alcalins, et leurs mélanges.

On utilise de préférence des tensioactifs permettant l'obtention d'émulsion huile-dans-eau ou cire-dans-eau.

La composition selon l'invention comprend au moins un deuxième polymère filmogène, différent du premier polymère décrit précédemment, sous forme de particules solides dispersées dans le milieu physiologiquement acceptable. Ces particules peuvent être dispersées dans une phase aqueuse ou bien dans une phase grasse liquidée. La composition peut comprendre un mélange de ces polymères.

Le deuxième polymère filmogène est insoluble dans le milieu de la composition, c'est à dire qu'il reste à l'état de particules dans le mélange des ingrédients de la composition formant le milieu physiologiquement acceptable. Ainsi, par "polymère insoluble dans le milieu physiologiquement acceptable", il faut entendre un polymère dont la solubilité dans ce milieu est inférieure à 1 % en poids.

Le deuxième polymère filmogène peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.

Dans la présente demande, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

On utilise de préférence un polymère filmogène apte à former un film hydrophobe, c'est-à-dire un polymère dont le film a une solubilité dans l'eau à 25 °C inférieure à 1 % en poids.

Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.

Par polymère filmogène radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats).

Les polymères filmogènes de type radicalaire peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides.

Comme monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés α,β -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de préférence l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus préférentiellement
10 l'acide (méth)acrylique.

Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), notamment des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C_1 - C_{30} , de préférence en C_1 - C_{20} , des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C_6 - C_{10} , des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C_2 - C_6 .

Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de cyclohexyle.
20

Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du
30 groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

Comme amides des monomères acides, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en C₂-C₁₂. Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide, le N-t-octyl acrylamide et le N-undécylacrylamide.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être
10 polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle.

Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthyl styrène.

Il est possible d'utiliser tout monomère connu de l'homme du métier entrant dans les catégories de monomères acryliques et vinyliques (y compris les monomères modifiés par une chaîne siliconée).

20

Parmi les polycondensats filmogènes, on peut citer les polyuréthanes, les polyesters, les polyester amides, les polyamides, et les résines époxyesters, les polyurées.

Les polyuréthanes peuvent être choisis parmi les polyuréthanes anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les polyuréthanes-acryliques, les polyuréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée-polyuréthanes, et leurs mélanges.

30 Les polyester peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'acides dicarboxyliques avec des polyols, notamment des diols.

L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. On peut citer comme exemple de tels acides : l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide

pimélique, l'acide 2,2-diméthylglutarique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide phtalique, l'acide dodécanedioïque, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide 2,5-norborane dicarboxylique, l'acide diglycolique, l'acide thiodipropionique, l'acide 2,5-naphtalènedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalènedicarboxylique. Ces monomères acide dicarboxylique peuvent être utilisés seuls ou en combinaison d'au moins deux monomères acide dicarboxylique. Parmi ces monomères, on choisit préférentiellement l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique.

10

Le diol peut être choisi parmi les diols aliphatiques, alicycliques, aromatiques. On utilise de préférence un diol choisi parmi : l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le cyclohexane diméthanol, le 4-butanediol. Comme autres polyols, on peut utiliser le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le triméthylol propane.

Les polyesters amides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, par polycondensation de diacides avec des diamines ou des amino alcools. Comme diamine, on peut utiliser l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la
20 méta- ou para-phénylènediamine. Comme aminoalcool, on peut utiliser la monoéthanolamine.

Le polyester peut en outre comprendre au moins un monomère portant au moins un groupement $-SO_3M$, avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium NH_4^+ ou un ion métallique, comme par exemple un ion Na^+ , Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . On peut utiliser notamment un monomère aromatique bifonctionnel comportant un tel groupement $-SO_3M$.

Le noyau aromatique du monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un
30 groupement $-SO_3M$ tel que décrit ci-dessus peut être choisi par exemple parmi les noyaux benzène, naphtalène, anthracène, diphényl, oxydiphényl, sulfonyldiphényl, méthylènediphényl. On peut citer comme exemple de monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement $-SO_3M$: l'acide sulfoisophtalique,

l'acide sulfotéréphtalique, l'acide sulfophtalique, l'acide 4-sulfonaphtalène-2,7-dicarboxylique.

On préfère utiliser des copolymères à base d'isophtalate/sulfoisophtalate, et plus particulièrement des copolymères obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, cyclohexane di-méthanol, acide isophtalique, acide sulfoisophtalique. De tels polymères sont vendus par exemple sous le nom de marque Eastman AQ® par la société Eastman Chemical Products.

10 Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques, et leurs mélanges.

Selon un premier mode de réalisation de la composition selon l'invention, le deuxième polymère filmogène peut être présent sous la forme de particules en dispersion dans une phase aqueuse, connue généralement sous le nom de latex ou pseudolatex. Les techniques de préparation de ces dispersions sont bien connues de l'homme du métier.

20 Comme dispersion aqueuse de polymère filmogène, on peut utiliser les dispersions acryliques vendues sous les dénominations NEOCRYL XK-90®, NEOCRYL A-1070®, NEOCRYL A-1090®, NEOCRYL BT-62®, NEOCRYL A-1079®, NEOCRYL A-523® par la société AVECIA-NEORESINS, DOW LATEX 432® par la société DOW CHEMICAL, DAITOSOL 5000 AD® par la société DAITO KASEY KOGYO; ou bien encore les dispersions aqueuses de polyuréthane vendues sous les dénominations NEOREZ R-981®, NEOREZ R-974® par la société AVECIA-NEORESINS, les AVALURE UR-405®, AVALURE UR-410®, AVALURE UR-425®, AVALURE UR-450®, SANCURE 875®, SANCURE 861®, SANCURE 878®, SANCURE 2060® par la société GOODRICH, IMPRANIL 85® par la société BAYER, AQUAMERE H-1511® par la société HYDROMER.

30

Comme dispersion aqueuse de polymère filmogène, on peut également utiliser les dispersions de polymères résultant de la polymérisation radicalaire d'un ou plu-

sieurs monomères radicalaires à l'intérieur et/ou partiellement en surface, de particules préexistantes d'au moins un polymère choisi dans le groupe constitué par les polyuréthanes, les polyurées, les polyester, les polyesteramides et/ou les alkydes. Ces polymères sont généralement appelés polymères hybrides.

En outre, la phase aqueuse de la composition peut comprendre un polymère additionnel hydrosoluble présent dans le milieu aqueux de la composition sous forme solubilisée. Comme exemples de polymères filmogènes hydrosolubles, on peut citer

- 10 - les protéines comme les protéines d'origine végétale telles que les protéines de blé, de soja ; les protéines d'origine animale tels que les kératines, par exemples les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques ;
- les polymères de chitine ou de chitosane anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques ;
- les polymères de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés quaternisés de la cellulose ;
- les polymères ou copolymères acryliques, tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ;
- 20 - les polymères vinyliques, comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de l'éther méthylvinyle et de l'anhydride maléique, le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ; les copolymères de vinylpyrrolidone et de caprolactame ; l'alcool polyvinyle ;
- les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, tels que :
 - . les gommés arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya ;
 - . les alginates et les carraghénanes ;
 - . les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés ;
- 30 . la résine shellac, la gomme de sanderaque, les dammars, les élémis, les copals ;
- . l'acide désoxyribonucléique ;
- . les mucopolysaccharides tels que l'acide hyaluronique, les chondroïtines sulfate, et leurs mélanges.

Selon une autre variante de réalisation de la composition selon l'invention, le deuxième polymère filmogène peut être présent sous forme de particules, stabilisées en surface, dispersées dans une phase grasse liquide comprenant des huiles ou solvants organiques tels que ceux décrits précédemment. Par "phase grasse liquide", on entend, au sens de l'invention, une phase grasse liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 105 Pa), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, appelés aussi huiles, généralement compatibles entre eux.

De préférence, la phase grasse liquide comprend une huile volatile, éventuellement en mélange avec une huile non volatile, les huiles pouvant être choisies
10 parmi les huiles citées précédemment.

La dispersion de particules de polymère stabilisées en surface peut être fabriquée comme décrit dans le document EP-A-749747. Elle peut être obtenue par polymérisation en dispersion, c'est-à-dire par précipitation du polymère en cours de formation, avec protection des particules formées avec un stabilisant.

Le choix de la phase grasse liquide est effectué par l'homme du métier en fonction de la nature des monomères constituant le polymère et/ou de la nature du stabilisant,
20 comme indiqué ci-après.

Les particules de polymère sont stabilisées en surface grâce à un stabilisant qui peut être un polymère séquencé, un polymère greffé, et/ou un polymère statistique, seul ou en mélange.

Des dispersions de polymère filmogène dans la phase grasse liquide, en présence d'agent stabilisants, sont notamment décrites dans les documents EP-A-749746, EP-A-923928, EP-A-930060 dont le contenu est incorporé à titre de référence dans la présente demande.

30

Parmi les polymères greffés, on peut citer les polymères siliconés greffés avec une chaîne hydrocarbonée ; les polymères hydrocarbonés greffés avec une chaîne siliconée.

Convienent également les copolymères greffés ayant par exemple un squelette insoluble de type polyacrylique avec des greffons solubles de type acide poly (12-hydroxy stéarique).

On peut également utiliser des copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins un bloc d'un polymère radicalaire, comme les copolymères greffés de type acrylique/silicone qui peuvent être employés notamment lorsque le milieu non aqueux est siliconé.

- 10 Le stabilisant peut aussi être choisi parmi les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins d'un polyéther. Le bloc polyorganopolysiloxane peut être notamment un polydiméthylsiloxane ou bien encore un poly alkyl(C₂-C₁₈) méthyl siloxane ; le bloc polyéther peut être un poly alkylène en C₂-C₁₈, en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène. En particulier, on peut utiliser les diméthicones copolyol ou encore les alkyl (C₂-C₁₈) méthicones copolyol. On peut par exemple utiliser le diméthicone copolyol vendu sous la dénomination "DOW CORNING 3225C" par la société DOW CORNING, ou le lauryl méthicone copolyol vendu sous la dénomination "DOW CORNING Q2-5200 par la société "DOW CORNING".

20

Comme copolymères blocs greffés ou séquencés, on peut utiliser les copolymères comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation d'au moins un monomère éthylénique, à une ou plusieurs liaisons éthyléniques éventuellement conjuguées, tels que l'éthylène, le butadiène, l'isoprène, et d'au moins un bloc d'un polymère styrénique. Lorsque le monomère éthylénique comporte plusieurs liaisons éthyléniques éventuellement conjuguées, les insaturations éthyléniques résiduelles après la polymérisation sont généralement hydrogénées. Ainsi, de façon connue, la polymérisation de l'isoprène conduit, après hydrogénation, à la formation de bloc éthylène-propylène, et la polymérisation de butadiène conduit, après

- 30 hydrogénation, à la formation de bloc éthylène-butylène. Parmi ces copolymères séquencés, on peut citer les copolymères de type "dibloc" ou "tribloc" du type polystyrène/polyisoprène, polystyrène/polybutadiène tels que ceux vendus sous le nom de 'LUVITOL HSB' par BASF, du type polystyrène/copoly(éthylène-

propylène) tels que ceux vendus sous le nom de 'KRATON' par Shell Chemical Co ou encore du type polystyrène/copoly(éthylène-butylène).

Comme copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation d'au moins un monomère éthylénique, tels que l'éthylène, l'isobutylène, et d'au moins un bloc d'un polymère acrylique tel que le méthacrylate de méthyle, on peut citer les copolymères bi- ou triséquencés poly-(méthylacrylate de méthyle)/polyisobutylène ou les copolymères greffés à squelette poly(méthylacrylate de méthyle) et à greffons polyisobutylène.

10

Comme copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation d'au moins un monomère éthylénique et d'au moins un bloc d'un polyéther tel qu'un polyoxyalkylène en C₂-C₁₈, en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, on peut citer les copolymères bi- ou triséquencés polyoxyéthylène/polybutadiène ou polyoxyéthylène/polyisobutylène.

On peut également employer des copolymères de (méth)acrylates d'alkyl en C₁-C₄, et de (méth)acrylates d'alkyl en C₈-C₃₀. On peut en particulier citer le copolymère méthacrylate de stéaryle/méthacrylate de méthyle.

20

Dans ce cas, on préfère alors utiliser comme stabilisant, soit un polymère greffé, soit un polymère séquencé, de manière à avoir une meilleure activité interfaciale. En effet, les séquences ou greffons insolubles dans le solvant de synthèse apportent une couverture plus volumineuse à la surface des particules.

Lorsque la phase grasse liquide comprend au moins une huile de silicone, l'agent stabilisant est de préférence choisi dans le groupe constitué par les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins un bloc d'un polymère radicalaire ou d'un polyéther ou d'un polyester comme les blocs polyoxy (C₂-C₁₈)alkylène et notamment polyoxypropyléné et/ou oxyéthyléné.

30

Lorsque la phase grasse liquide ne comprend pas d'huile de silicone, l'agent stabilisant est de préférence choisi dans le groupe constitué par :

- (a) les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins un bloc d'un polymère radicalaire ou d'un polyéther ou d'un polyester,
 - (b) les copolymères d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyl en C₁-C₄, et d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyl en C₈-C₃₀,
 - (c) les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation d'au moins un monomère éthylénique, à liaisons éthyléniques conjuguées, et au moins un bloc d'un polymère vinylique ou acrylique ou d'un polyéther ou d'un polyester, ou leurs mélanges.
- 10

De préférence, on utilise des polymères dibloc comme agent stabilisant.

La taille des particules du deuxième polymère filmogène en dispersion soit dans la phase aqueuse, soit dans la phase grasse liquide, peut aller de 5 nm à 600 nm, et de préférence de 20 nm à 300 nm.

La composition selon l'invention peut comprendre un agent auxiliaire de filmification favorisant la formation d'un film avec le deuxième polymère filmogène. Un tel agent de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

20

En outre, la phase grasse liquide peut aussi contenir un troisième polymère filmogène additionnel solubilisé dans la phase grasse liquide, dit encore polymère liposoluble.

Comme polymère liposoluble, on peut notamment citer les copolymères résultant de la copolymérisation d'au moins un ester vinylique et d'au moins un autre monomère qui peut être une oléfine, un alkylvinyléther ou un ester allylique ou méthallylique, comme décrits dans la demande FR-A-2232303, dont le contenu est incorporé dans la présente demande à titre de référence.

30

Comme polymères filmogènes liposolubles utilisables dans l'invention, on peut également citer les polyalkylènes et notamment les copolymères d'alcènes en C₂-C₂₀ comme le polybutène, les alkylcelluloses avec un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou non en C₁ à C₈ comme l'éthylcellulose et la propylcellulose, les copolymères de la vinylpyrrolidone (VP) et notamment les copolymères de la vinylpyrrolidone et d'alcène en C₂ à C₄₀ et mieux en C₃ à C₂₀. A titre d'exemple de copolymère de VP utilisable dans l'invention, on peut citer le copolymère de VP/acétate vinyle, VP/méthacrylate d'éthyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, VP/méthacrylate d'éthyle/acide méthacrylique, VP/eicosène, VP/hexadécène, 10 VP/triacontène, VP/styrène, VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle.

Le polymère filmogène liposoluble peut être présent dans la composition en une teneur allant de 0,1 % à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 2 % à 10 % en poids.

La composition selon l'invention peut également comprendre une matière colorante comme les matières colorantes pulvérulentes, les colorants liposolubles, les colorants hydrosolubles. Cette matière colorante peut être présente en une teneur allant de 0,01 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

20

Les matières colorantes pulvérulentes peuvent être choisies parmi les pigments et les nacres.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium, de zinc ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium. 30

Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du

bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red 17, le D&C Green 6, le β -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C Yellow 11, le D&C Violet 2, le D&C orange 5, le jaune quinoléine, le rocou. Les colorants hydro-solubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

10 La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé en cosmétique tels que les antioxydants, les charges, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les épaississants, les actifs cosmétiques ou dermatologiques comme par exemple des émoullients, des hydratants, des vitamines, des filtres solaires, et leurs mélanges. Ces additifs peuvent être présents dans la composition en une teneur allant de 0 à 20% (notamment de 0,01 à 20 %) du poids total de la composition et mieux de 0,01 à 10% (si présents).

20 Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

Exemple 1 :

30 On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

- Cire de carnauba	2,6 g
- Cire d'abeille	3,3 g
- Cire de paraffine	10,4 g

	- Huile de jojoba hydrogénée	0,2 g
	- Huile de palme hydrogénée	0,2 g
	- Résine de polyamide avec groupes ester terminaux vendu sous la dénomination "UNICLEAR® 100" par la société Arizona Chemical	1 g
	- Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3	0,8 g
	- Triéthanolamine	2,4 g
	- Acide stéarique	6,6 g
	- Hydroxyéthylcellulose	0,8 g
10	- Gomme arabique	0,6 g
	- Copolymère acrylate d'éthyle/méthacrylate de méthyle (80/20) en dispersion aqueuse à 50 % MA (DAITOSOL 5000 AD de SAITO)	7 g MA
	- Oxyde de fer noir	5 g
	- Conservateurs	qs
	- Eau	qsp 100 g

20 Ce mascara s'applique facilement, adhère bien sur les cils pendant et après l'application ; ces derniers sont maquillés rapidement. Il confère également une charge instantannée des cils.

Exemple 2 :

On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

	- Cire de carnauba	4,6 g
	- Cire de son de riz	2,1 g
30	- Paraffine	2,2 g
	- Cire d'abeille	8,2 g
	- Résine de polyamide avec groupes ester terminaux vendu sous la dénomination "UNICLEAR® 100" par la société	

	Arizona Chemical	1 g
	- Talc	1 g
	- Bentonite	5 g
	- Copolymère acétate de vinyle/stéarate d'allyle (65/35) (Mexomère PQ de CHIMEX)	6,5 g
	- Polyaurate de vinyle (Mexomère PP de CHIMEX)	0,7 g
	- Sulfopolyester (AQ 55S d'EASTMAN CHEMICAL)	0,12 g
	- Isododécane	53,9 g
	- Carbonate de propylène	1,6 g
10	- Pigments	4,9 g
	- Conservateurs	qs
	- Eau	qsp 100 g

Ce mascara adhère bien sur les cils pendant et après l'application. Il confère aux cils une bonne charge instantannée.

Exemple 3 :

20

a) Dispersion de polymère dans l'isododécane utilisée :

On a préparé une dispersion de copolymère non réticulé d'acrylate de méthyle et d'acide acrylique dans un rapport 95/5, dans de l'isododécane, selon la méthode de l'exemple 7 du document EP-A-749 747. On obtient ainsi une dispersion de particules de poly(acrylate de méthyle/acide acrylique) stabilisées en surface dans de l'isododécane par un copolymère dibloc séquencé polystyrène/copoly(éthylène-propylène) vendu sous le nom de KRATON G1701 (Shell), ayant un taux de matière sèche de 24,2% en poids et une taille moyenne des particules de 180 nm et une Tg de 20°C. Ce copolymère est filmifiable à température ambiante.

30

b) On a préparé un mascara ayant la compositions suivante :

- Cire de carnauba	4,7 g
--------------------	-------

	- Cire de son de riz	2,1 g
	- Paraffine	2,2 g
	- Cire d'abeille	8,2 g
	- Résine de polyamide avec groupes ester terminaux vendu sous la dénomination "UNICLEAR® 100" par la société Arizona Chemical	0,5 g
	- Dispersion de polymère dans l'isododécane selon a)	10 g
	- Talc	1 g
	- Bentonite	5 g
10	- Copolymère acétate de vinyle/stéarate d'allyle (65/35) (Mexomère PQ de CHIMEX)	6,5 g
	- Polylaurate de vinyle (Mexomère PP de CHIMEX)	0,7 g
	- Carbonate de propylène	1,6 g
	- Pigments	4,9 g
	- Conservateurs	qs
	- Isododécane	qsp 100 g

20 Ce mascara adhère bien sur les cils pendant et après l'application. Il confère aux
cils une bonne charge instantanée.

REVENDICATIONS

1. Composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, et une dispersion de particules d'un deuxième polymère filmogène insoluble dans ledit milieu.
10
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la masse molaire moyenne du premier polymère est inférieure à 50 000.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les motifs à hétéroatome du premier polymère comportent un atome d'azote.
4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les motifs à hétéroatome du premier polymère sont des groupes amides.
20
5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les chaînes grasses représentent de 40 à 98 % et mieux de 50 à 95 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses.
6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les chaînes grasses pendantes sont liées directement à l'un au moins desdits hétéroatomes.
7. Composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un premier polymère de polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique ayant des motifs répétitifs amide, et b) éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 8 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide, et une dis-
30

persion de particules d'un deuxième polymère filmogène insoluble dans ledit milieu.

8. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que les chaînes grasses représentent de 40 à 98 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses.

9. Composition selon la revendication 7 ou 8, caractérisée par le fait que les chaînes grasses représentent de 50 à 95 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses.

10. Composition selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisée par le fait que les chaînes grasses pendantes sont liées directement à l'un au moins des atomes d'azote des motifs amide.

11. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la masse molaire moyenne du premier polymère va de 1000 à 100 000, de préférence de 1000 à 50 000, et mieux de 1 000 à 30 000.

20 12. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la masse molaire moyenne en poids du premier polymère filmogène va de 2 000 à 20 000, et de préférence de 2 000 à 10 000.

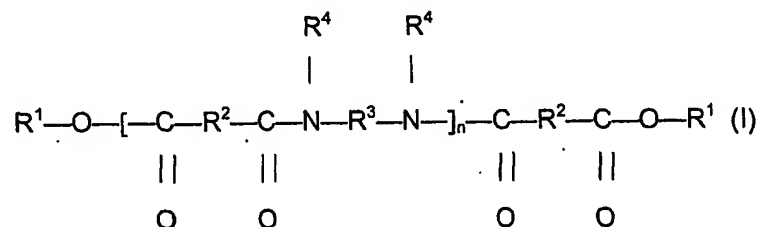
13. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les chaînes grasses terminales sont liées au squelette par des groupes de liaison.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que les groupes de liaison sont des groupes ester.

30

15. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les chaînes grasses ont de 12 à 68 atomes de carbone.

16. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère est choisi parmi les polymères de formule (I) suivante et leurs mélanges :



10

dans laquelle n désigne un nombre de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; R¹ est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone ; R² représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en C₄ à C₄₂ à condition que 50 % des groupes R² représentent un groupe hydrocarboné en C₃₀ à C₄₂ ; R³ représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvus d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et R⁴ représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₀ ou une liaison directe à R³ ou un autre R⁴ de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois R³ et R⁴ fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par R⁴-N-R³, avec au moins 50 % des R⁴ représentant un atome d'hydrogène.

20

17. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que R¹ est un groupe alkyle en C₁₂ à C₂₂.

18. Composition selon l'une des revendications 15 ou 16, caractérisée par le fait que R² sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone.

30

19. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère est présent en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en

poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,05 % à 5 % en poids, et mieux allant de 0,1 % à 3 % en poids.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le deuxième polymère filmogène est choisi dans le groupe formé par les polymères radicalaires, les polycondensats, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges.

10 21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le deuxième polymère filmogène est choisi dans le groupe formé par les polymères vinyliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polymères cellulosiques.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend une phase aqueuse.

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que la phase aqueuse comprend de l'eau et éventuellement un solvant organique miscible à l'eau.

20

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que le solvant organique miscible à l'eau est choisi dans le groupe formé par les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone, les cétones en C₃-C₄, les aldéhydes en C₂-C₄.

25. Composition selon la revendication 23 ou 24, caractérisée par le fait que le solvant organique miscible à l'eau est choisi dans le groupe formé par l'éthanol, l'isopropanol, le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le dipropylène glycol.

30

26. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, caractérisée par le fait qu'elle comprend de l'eau en une teneur allant de 5 % à 90 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le deuxième polymère filmogène est présent sous la forme de particules dispersées dans une phase aqueuse.
28. Composition selon l'une quelconque des revendications 22 à 27, caractérisée par le fait que la phase aqueuse comprend un polymère filmogène additionnel hydrosoluble.
29. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend une phase grasse liquide.
30. Composition selon la revendication 29, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide comprend une huile choisie dans le groupe formé par les huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange.
31. Composition selon la revendication 29 ou 30, caractérisée par le fait qu'elle comprend une huile volatile à température ambiante.
32. Composition selon l'une quelconque des revendications 29 à 31, caractérisée par le fait qu'elle comprend une huile volatile choisie parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone.
33. Composition selon la revendication 31 ou 32, caractérisée par le fait que l'huile volatile est présent en une teneur allant de 0,1 % à 98 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1 % à 65 %.
34. Composition selon l'une quelconque des revendications 29 à 33, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide est présente en une teneur allant de 2 % à 98 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 5 % à 85 % en poids.

35. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 34, caractérisée par le fait que le deuxième polymère filmogène est présent sous la forme de particules dispersées dans une phase grasse liquide et stabilisées en surface.
36. Composition selon la revendication 35, caractérisée par le fait que les particules de polymères sont stabilisées par un stabilisant choisi parmi les polymères séquencés, les polymères greffés, les polymères statistiques et leurs mélanges.
- 10 37. Composition selon la revendication 36, caractérisée par le fait que le stabilisant est un polymère bloc greffé ou séquencé, comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation de monomères éthyléniques comportant une ou plusieurs liaisons éthylénique éventuellement conjuguées et au moins un bloc d'un polymère styrénique.
38. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le deuxième polymère filmogène est présent en une teneur allant de 0,1 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 10 % à 45 % en poids.
- 20 39. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la taille des particules du deuxième polymère filmogène va de 5 nm à 600 nm, et de préférence de 20 nm à 300 nm.
40. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une cire.
41. Composition selon la revendication 40, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une cire ayant une température de fusion supérieure à 30°C et allant jusqu'à 120 °C.
- 30 42. Composition selon la revendication 40 ou 41, caractérisée par le fait qu'elle contient une cire choisie dans le groupe formé par la cire d'abeilles, la cire de lanoline, les cires d'insectes de Chine, la cire de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la

cire du Japon et la cire de sumac, la cire de montan, les cires microcristallines, les cires de paraffine, les ozokérites, la cire de cérésine, la cire de lignite, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C, les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-C32, les cires de silicone, les cires fluorées, et leurs mélanges.

10 43. Composition selon l'une quelconque des revendications 40 à 42, caractérisée par le fait que la cire est présente en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 30 % en poids, et mieux de 1 % à 20 % en poids.

44. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient, en outre, au moins une matière colorante.

45. Composition selon la revendication 44, caractérisée par le fait que la matière colorante est choisie parmi les pigments, les nacres, les colorants liposolubles, les colorants hydrosolubles, et leurs mélanges.

20

46. Composition selon la revendication 44 ou 45, caractérisée par le fait que la matière colorante est présente à raison de 0,01 à 50 % du poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids.

47. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle constitue une composition de soin ou de maquillage des matières kératiniques.

30 48. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un additif choisi parmi les antioxydants, les charges, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les épaississants, les actifs cosmétiques ou dermatologiques, et leurs mélanges.

49. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de mascara, d'eye-liner, de produit pour les sourcils, de produit pour les lèvres, de fard à joues ou à paupières, de fond de teint, de produit de maquillage du corps, de produit anti-cernes, de vernis à ongles, de produit de soin de la peau, de produit pour les cheveux.

50. Mascara comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 49.

10 51. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques des êtres humains, comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique conforme à l'une des revendications 1 à 49.

52. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 49 pour l'obtention d'un dépôt adhérent sur les matières kératiniques et/ou un maquillage rapide des matières kératiniques.

53. Utilisation d'un mascara selon la revendication 52 pour épaissir rapidement et/ou allonger les cils.

20

54. Utilisation, dans une composition physiologiquement acceptable, de l'association d'au moins un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000 et mieux inférieure à 50 000, comportant a) un squelette polymérique ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, et d'au moins une dispersion de particules un deuxième polymère filmogène insoluble dans ledit milieu, pour l'obtention d'un dépôt adhérent sur les matières

30 kératiniques et/ou d'un maquillage rapide des matières kératiniques et/ou pour épaissir rapidement et/ou allonger les cils.

55. Utilisation selon la revendication 54, caractérisée par le fait que le polymère est un polyamide comportant des groupements terminaux à groupe ester comportant une chaîne hydrocarbonée ayant de 10 à 42 atomes de carbone.

56. Utilisation selon la revendication 54 ou 55, caractérisée par le fait que le premier polymère a une masse moléculaire moyenne en poids allant de 1 000 à 30 000.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/03940

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/032 A61K7/48		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 785 179 A (OREAL) 5 May 2000 (2000-05-05)	
A	US 5 783 657 A (PAVLIN MARK S. ET AL) 21 July 1998 (1998-07-21) cited in the application	
A	WO 95 15741 A (OREAL ; PIOT BERTRAND (FR); SIRUGUE SYLVIE (FR); PATRAUD JEANNE (FR) 15 June 1995 (1995-06-15) cited in the application	
A	US 3 645 705 A (SIEGFRIED WILLIAM ET AL) 29 February 1972 (1972-02-29) cited in the application	
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "8" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 February 2002		Date of mailing of the international search report 13/03/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Stienon, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/03940

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 148 125 A (S J STRIANSE ET ALL.) 8 September 1964 (1964-09-08) cited in the application ----	
A	US 5 500 209 A (BARR MORTON L ET AL) 19 March 1996 (1996-03-19) cited in the application ----	
A	US 5 998 570 A (PAVLIN MARK S ET AL) 7 December 1999 (1999-12-07) cited in the application ----	
A	EP 0 847 752 A (OREAL) 17 June 1998 (1998-06-17) cited in the application ----	
A	EP 0 557 196 A (OREAL) 25 August 1993 (1993-08-25) cited in the application ----	
A	EP 1 048 282 A (OREAL) 2 November 2000 (2000-11-02) cited in the application ----	
A	EP 0 923 928 A (OREAL) 23 June 1999 (1999-06-23) cited in the application ----	
A	EP 0 930 060 A (OREAL) 21 July 1999 (1999-07-21) cited in the application ----	
A	EP 0 749 747 A (OREAL) 27 December 1996 (1996-12-27) cited in the application ----	
A	EP 0 749 746 A (OREAL) 27 December 1996 (1996-12-27) cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/03940

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2785179	A	05-05-2000	FR 2785179 A1	05-05-2000
US 5783657	A	21-07-1998	AU 727433 B2	14-12-2000
			AU 5091998 A	15-05-1998
			AU 727577 B2	14-12-2000
			AU 5147098 A	15-05-1998
			BR 9712342 A	31-10-2000
			CN 1238678 A	15-12-1999
			EP 0939782 A1	08-09-1999
			EP 1027032 A1	16-08-2000
			JP 2001502742 T	27-02-2001
			TW 385321 B	21-03-2000
			US 5998570 A	07-12-1999
			WO 9817243 A1	30-04-1998
			WO 9817705 A1	30-04-1998
			US 6169160 B1	02-01-2001
			US 6242509 B1	05-06-2001
			US 6111055 A	29-08-2000
WO 9515741	A	15-06-1995	FR 2713481 A1	16-06-1995
			AT 194280 T	15-07-2000
			BR 9406558 A	06-02-1996
			CA 2155425 A1	15-06-1995
			CN 1117709 A	28-02-1996
			DE 69425127 D1	10-08-2000
			DE 69425127 T2	22-03-2001
			EP 0662312 A1	12-07-1995
			ES 2147224 T3	01-09-2000
			WO 9515741 A1	15-06-1995
			HU 73044 A2	28-06-1996
			JP 2883206 B2	19-04-1999
			JP 8506598 T	16-07-1996
			PL 310127 A1	27-11-1995
			RU 2142781 C1	20-12-1999
			US 5866149 A	02-02-1999
US 3645705	A	29-02-1972	DE 2209421 A1	06-09-1973
US 3148125	A	08-09-1964	NONE	
US 5500209	A	19-03-1996	AT 208183 T	15-11-2001
			AU 1977795 A	03-10-1995
			CA 2185570 A1	21-09-1995
			DE 69523744 D1	13-12-2001
			EP 0750491 A1	02-01-1997
			WO 9524887 A1	21-09-1995
US 5998570	A	07-12-1999	US 5783657 A	21-07-1998
			AU 727433 B2	14-12-2000
			AU 5091998 A	15-05-1998
			AU 727577 B2	14-12-2000
			AU 5147098 A	15-05-1998
			BR 9712342 A	31-10-2000
			CN 1238678 A	15-12-1999
			EP 0939782 A1	08-09-1999
			EP 1027032 A1	16-08-2000
			JP 2001502742 T	27-02-2001
			TW 385321 B	21-03-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interf al Application No
PCT/FR 01/03940

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5998570	A		WO 9817243 A1 WO 9817705 A1 US 6169160 B1 US 6242509 B1 US 6111055 A	30-04-1998 30-04-1998 02-01-2001 05-06-2001 29-08-2000
EP 0847752	A	17-06-1998	FR 2756176 A1 AT 202470 T BR 9705926 A CA 2220033 A1 DE 69705379 D1 DE 69705379 T2 EP 1129685 A2 EP 0847752 A1 ES 2160910 T3 JP 3034490 B2 JP 10158118 A	29-05-1998 15-07-2001 27-04-1999 26-05-1998 02-08-2001 31-10-2001 05-09-2001 17-06-1998 16-11-2001 17-04-2000 16-06-1998
EP 0557196	A	25-08-1993	FR 2687569 A1 AT 132360 T CA 2089984 A1 DE 69301166 D1 DE 69301166 T2 EP 0557196 A1 ES 2082598 T3 JP 6009341 A US 5849278 A US 5858338 A	27-08-1993 15-01-1996 22-08-1993 15-02-1996 29-08-1996 25-08-1993 16-03-1996 18-01-1994 15-12-1998 12-01-1999
EP 1048282	A	02-11-2000	FR 2792829 A1 BR 0001231 A CN 1273083 A EP 1048282 A1 JP 2000319127 A	03-11-2000 02-05-2001 15-11-2000 02-11-2000 21-11-2000
EP 0923928	A	23-06-1999	FR 2772602 A1 BR 9805775 A CN 1225260 A EP 0923928 A1 JP 11236314 A PL 330455 A1	25-06-1999 11-04-2000 11-08-1999 23-06-1999 31-08-1999 05-07-1999
EP 0930060	A	21-07-1999	FR 2772601 A1 BR 9805529 A CN 1225257 A DE 69800991 D1 DE 69800991 T2 EP 0930060 A1 ES 2161026 T3 JP 11246441 A PL 330457 A1 US 6254877 B1	25-06-1999 11-04-2000 11-08-1999 02-08-2001 04-10-2001 21-07-1999 16-11-2001 14-09-1999 05-07-1999 03-07-2001
EP 0749747	A	27-12-1996	FR 2735689 A1 AT 174502 T CA 2197496 A1 DE 69601147 D1 DE 69601147 T2	27-12-1996 15-01-1999 09-01-1997 28-01-1999 02-06-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/03940

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0749747	A		EP 0749747 A1	27-12-1996
			ES 2128149 T3	01-05-1999
			WO 9700663 A1	09-01-1997
			JP 2000044426 A	15-02-2000
			JP 3225967 B2	05-11-2001
			JP 10501005 T	27-01-1998
			US 5851517 A	22-12-1998
EP 0749746	A	27-12-1996	FR 2735691 A1	27-12-1996
			FR 2735690 A1	27-12-1996
			FR 2735692 A1	27-12-1996
			FR 2735684 A1	27-12-1996
			AT 157529 T	15-09-1997
			DE 69600059 D1	09-10-1997
			DE 69600059 T2	05-02-1998
			DK 749746 T3	23-02-1998
			EP 0749746 A1	27-12-1996
			ES 2110857 T3	16-02-1998
			WO 9700662 A1	09-01-1997
			GR 3025474 T3	27-02-1998
			JP 3027008 B2	27-03-2000
			JP 10502389 T	03-03-1998
			KR 231637 B1	15-11-1999
			US 5945095 A	31-08-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. internationale No

PCT/FR 01/03940

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61K7/032 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 785 179 A (OREAL) 5 mai 2000 (2000-05-05)	
A	US 5 783 657 A (PAVLIN MARK S ET AL) 21 juillet 1998 (1998-07-21) cité dans la demande	
A	WO 95 15741 A (OREAL ; PIOT BERTRAND (FR); SIRUGUE SYLVIE (FR); PATRAUD JEANNE (FR) 15 juin 1995 (1995-06-15) cité dans la demande	
A	US 3 645 705 A (SIEGFRIED WILLIAM ET AL) 29 février 1972 (1972-02-29) cité dans la demande	
	-/--	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 février 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/03/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Fonctionnaire autorisé

Stienen, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 01/03940

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 3 148 125 A (S J STRIANSE ET ALL.) 8 septembre 1964 (1964-09-08) cité dans la demande ---	
A	US 5 500 209 A (BARR MORTON L ET AL) 19 mars 1996 (1996-03-19) cité dans la demande ---	
A	US 5 998 570 A (PAVLIN MARK S ET AL) 7 décembre 1999 (1999-12-07) cité dans la demande ---	
A	EP 0 847 752 A (OREAL) 17 juin 1998 (1998-06-17) cité dans la demande ---	
A	EP 0 557 196 A (OREAL) 25 août 1993 (1993-08-25) cité dans la demande ---	
A	EP 1 048 282 A (OREAL) 2 novembre 2000 (2000-11-02) cité dans la demande ---	
A	EP 0 923 928 A (OREAL) 23 juin 1999 (1999-06-23) cité dans la demande ---	
A	EP 0 930 060 A (OREAL) 21 juillet 1999 (1999-07-21) cité dans la demande ---	
A	EP 0 749 747 A (OREAL) 27 décembre 1996 (1996-12-27) cité dans la demande ---	
A	EP 0 749 746 A (OREAL) 27 décembre 1996 (1996-12-27) cité dans la demande -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem Internationale No
PCT/FR 01/03940

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2785179	A	05-05-2000	FR 2785179 A1	05-05-2000
US 5783657	A	21-07-1998	AU 727433 B2 AU 5091998 A AU 727577 B2 AU 5147098 A BR 9712342 A CN 1238678 A EP 0939782 A1 EP 1027032 A1 JP 2001502742 T TW 385321 B US 5998570 A WO 9817243 A1 WO 9817705 A1 US 6169160 B1 US 6242509 B1 US 6111055 A	14-12-2000 15-05-1998 14-12-2000 15-05-1998 31-10-2000 15-12-1999 08-09-1999 16-08-2000 27-02-2001 21-03-2000 07-12-1999 30-04-1998 30-04-1998 02-01-2001 05-06-2001 29-08-2000
WO 9515741	A	15-06-1995	FR 2713481 A1 AT 194280 T BR 9406558 A CA 2155425 A1 CN 1117709 A DE 69425127 D1 DE 69425127 T2 EP 0662312 A1 ES 2147224 T3 WO 9515741 A1 HU 73044 A2 JP 2883206 B2 JP 8506598 T PL 310127 A1 RU 2142781 C1 US 5866149 A	16-06-1995 15-07-2000 06-02-1996 15-06-1995 28-02-1996 10-08-2000 22-03-2001 12-07-1995 01-09-2000 15-06-1995 28-06-1996 19-04-1999 16-07-1996 27-11-1995 20-12-1999 02-02-1999
US 3645705	A	29-02-1972	DE 2209421 A1	06-09-1973
US 3148125	A	08-09-1964	AUCUN	
US 5500209	A	19-03-1996	AT 208183 T AU 1977795 A CA 2185570 A1 DE 69523744 D1 EP 0750491 A1 WO 9524887 A1	15-11-2001 03-10-1995 21-09-1995 13-12-2001 02-01-1997 21-09-1995
US 5998570	A	07-12-1999	US 5783657 A AU 727433 B2 AU 5091998 A AU 727577 B2 AU 5147098 A BR 9712342 A CN 1238678 A EP 0939782 A1 EP 1027032 A1 JP 2001502742 T TW 385321 B	21-07-1998 14-12-2000 15-05-1998 14-12-2000 15-05-1998 31-10-2000 15-12-1999 08-09-1999 16-08-2000 27-02-2001 21-03-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem Internationale No
PCT/FR 01/03940

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5998570	A		WO 9817243 A1	30-04-1998
			WO 9817705 A1	30-04-1998
			US 6169160 B1	02-01-2001
			US 6242509 B1	05-06-2001
			US 6111055 A	29-08-2000
EP 0847752	A	17-06-1998	FR 2756176 A1	29-05-1998
			AT 202470 T	15-07-2001
			BR 9705926 A	27-04-1999
			CA 2220033 A1	26-05-1998
			DE 69705379 D1	02-08-2001
			DE 69705379 T2	31-10-2001
			EP 1129685 A2	05-09-2001
			EP 0847752 A1	17-06-1998
			ES 2160910 T3	16-11-2001
			JP 3034490 B2	17-04-2000
			JP 10158118 A	16-06-1998
EP 0557196	A	25-08-1993	FR 2687569 A1	27-08-1993
			AT 132360 T	15-01-1996
			CA 2089984 A1	22-08-1993
			DE 69301166 D1	15-02-1996
			DE 69301166 T2	29-08-1996
			EP 0557196 A1	25-08-1993
			ES 2082598 T3	16-03-1996
			JP 6009341 A	18-01-1994
			US 5849278 A	15-12-1998
			US 5858338 A	12-01-1999
EP 1048282	A	02-11-2000	FR 2792829 A1	03-11-2000
			BR 0001231 A	02-05-2001
			CN 1273083 A	15-11-2000
			EP 1048282 A1	02-11-2000
			JP 2000319127 A	21-11-2000
EP 0923928	A	23-06-1999	FR 2772602 A1	25-06-1999
			BR 9805775 A	11-04-2000
			CN 1225260 A	11-08-1999
			EP 0923928 A1	23-06-1999
			JP 11236314 A	31-08-1999
			PL 330455 A1	05-07-1999
EP 0930060	A	21-07-1999	FR 2772601 A1	25-06-1999
			BR 9805529 A	11-04-2000
			CN 1225257 A	11-08-1999
			DE 69800991 D1	02-08-2001
			DE 69800991 T2	04-10-2001
			EP 0930060 A1	21-07-1999
			ES 2161026 T3	16-11-2001
			JP 11246441 A	14-09-1999
			PL 330457 A1	05-07-1999
			US 6254877 B1	03-07-2001
EP 0749747	A	27-12-1996	FR 2735689 A1	27-12-1996
			AT 174502 T	15-01-1999
			CA 2197496 A1	09-01-1997
			DE 69601147 D1	28-01-1999
			DE 69601147 T2	02-06-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demi Internationale No

PCT/FR 01/03940

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0749747 A		EP 0749747 A1	27-12-1996
		ES 2128149 T3	01-05-1999
		WO 9700663 A1	09-01-1997
		JP 2000044426 A	15-02-2000
		JP 3225967 B2	05-11-2001
		JP 10501005 T	27-01-1998
		US 5851517 A	22-12-1998
EP 0749746 A	27-12-1996	FR 2735691 A1	27-12-1996
		FR 2735690 A1	27-12-1996
		FR 2735692 A1	27-12-1996
		FR 2735684 A1	27-12-1996
		AT 157529 T	15-09-1997
		DE 69600059 D1	09-10-1997
		DE 69600059 T2	05-02-1998
		DK 749746 T3	23-02-1998
		EP 0749746 A1	27-12-1996
		ES 2110857 T3	16-02-1998
		WO 9700662 A1	09-01-1997
		GR 3025474 T3	27-02-1998
		JP 3027008 B2	27-03-2000
		JP 10502389 T	03-03-1998
		KR 231637 B1	15-11-1999
		US 5945095 A	31-08-1999